

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ ⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ ⑯ DE 42 24 881 A 1

⑯ Int. Cl. 5:  
⑯ B 01 J 23/89

B 01 J 23/50  
B 01 J 21/04  
B 01 D 53/36  
C 01 B 13/02  
C 01 B 21/02  
C 07 C 55/14  
C 07 C 51/27  
// A62B 21/00

⑯ Aktenzeichen: P 42 24 881.7  
⑯ Anmeldetag: 28. 7. 92  
⑯ Offenlegungstag: 3. 2. 94

⑯ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:  
Fetzer, Thomas, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;  
Buechel, Wolfgang, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;  
Wistuba, Hermann, Dr., 6800 Mannheim, DE; Otto,  
Bernhard, Dr., 6703 Limburgerhof, DE; Buerger, Gert,  
Dr., 6800 Mannheim, DE; Herrmann, Guenter, Dr.,  
6900 Heidelberg, DE

⑯ Silberhaltiger Aluminiumoxid-Trägerkatalysator und Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid

⑯ Die Erfindung betrifft einen silberhaltigen Aluminiumoxid-Trägerkatalysator, der zusätzlich noch Kupferoxid und gegebenenfalls weitere Promotoren und Aktivkomponenten enthält. Dieser Katalysator wird zur Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen vorhandenem Distickstoffmonoxid ( $N_2O$ ) bei erhöhten Temperaturen eingesetzt und weist eine hohe Aktivität auf.

DE 42 24 881 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen silberhaltigen Aluminiumoxid-Trägerkatalysator und ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen vorhandenem Distickstoffmonoxid bei erhöhter Temperatur.

Die katalytische Zersetzung von Distickstoffmonoxid (Lachgas) ist bereits lange bekannt und in zahlreichen Publikationen im Rahmen kinetischer Untersuchungen beschrieben. Bereits 1936 wird in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Stickstoff, 8. Auflage, Seite 573 ff, die Zersetzung von Distickstoffmonoxid im Quarzgefäß ohne und in Gegenwart von verschiedenen Katalysatoren wie  $\text{SiO}_2$ , Platinfolie, Titandioxid, Platinschwarz,

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , Holzkohle sowie Thoriumdioxid bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Kinetische Untersuchungen an reinem Silber, an Silber-Gold- und an Silber-Calcium-Legierungen werden von K.E. Hayes, Cand. J. Chem. 37, 583 (1959) beschrieben. R. Larsson gibt in Catalysis Today 4, 235–251 (1989) eine Übersicht über die Aktivierungsenergien der Distickstoffmonoxidzersetzung an oxidischen Katalysatoren, insbesondere an Mischoxiden.

Technisches Interesse an der Zersetzung von Distickstoffmonoxid zu Stickstoff und Sauerstoff ging von der NASA aus, die ausgehend von Ammonnitrat über Lachgas die Zersetzung in die Elemente nutzen wollte, um aus einer leicht handhabbaren Verbindung Atemluft für Astronauten zu erzeugen (Chem. Abstract 1481 (1965)). Als Katalysatoren wurden als geeignete beschrieben: Platin auf verschiedenen anorganischen Trägern, Rhodium auf Aluminiumoxid sowie Nickel-, Kobalt- und Molybdänoxide.

Ein weiteres technisches Anwendungsgebiet stellt die Beseitigung von Anästhesiegasen, z. B. in Operationsräumen dar. Zu diesem Applikationsfall gibt es eine Reihe japanischer Patentschriften. Folgende Katalysatoren werden vorgeschlagen: Aktivkohle (in JP 54/11 090), Elemente der Eisengruppe in Kombination mit Selten-Erd-Metallen (JP 61/45 487), Platin, Palladium, Rhodium, Indium und/oder Ruthenium (JP 55/31 463) und Kupfer-, Chromoxid auf Aluminiumoxid (JP 61/50 650). Zersetzt wird in der Regel Distickstoffmonoxid in einem 25 Distickstoffmonoxid-Luft-Gemisch (1 : 1). Die JP 61/53 142 beschreibt die Entfernung von Distickstoffmonoxid aus Abgasen an Kobalt-, Kupfer- und Manganoxiden auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid.

In DE-OS 35 43 640 werden zur Zersetzung von Distickstoffmonoxid palladiumhaltige Katalysatoren vorgeschlagen.

Die JP 63/07 826 beschreibt die Entfernung von Distickstoffmonoxid aus Abgasen an Edelmetallen bzw. Edelmetalloxiden auf  $\gamma$ -Aluminiumoxidträger. Die  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration im Gas beträgt im Beispiel 26 ppm.

In den oben angeführten Publikationen werden durchweg Distickstoffmonoxid-Luft – bzw. Distickstoffmonoxid-Sauerstoff-Gemische zur Reaktion gebracht. Gemäß der DE-OS 35 43 640 werden auch Gemische mit 430 ppm  $\text{NO}_x$  und 4% Wasser (gasförmig) an Palladiumkatalysatoren umgesetzt.

In der DE-OS 40 29 061 werden silberhaltige Aluminiumoxid-Trägerkatalysatoren zur Zersetzung von Distickstoffmonoxid beschrieben, wobei das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von 5 bis 25  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist. In der nicht vorveröffentlichten Anmeldung DE 41 28 629 werden ebenfalls silberhaltige Aluminiumoxid-Trägerkatalysatoren zur Zersetzung von Distickstoffmonoxid beschrieben, die eine BET-Oberfläche von 26 bis 350  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein Verfahren und einen Katalysator zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid zur Verfügung zu stellen, mittels dessen Distickstoffmonoxid auch in Gegenwart höherer Konzentrationen von Stickoxiden und anderer Gase, die nicht Sauerstoff oder Stickstoff sind (insbesondere Abgase aus Adipinsäureanlagen), in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff zersetzt werden kann, wobei der Katalysator eine höhere Aktivität als die bisher bekannten Katalysatoren aufweisen soll. Ein weiteres zu lösendes Problem ist dabei der selektive Abbau von Distickstoffmonoxid, ohne daß andere Stickoxide in nennenswertem Umfang in die Elemente zersetzt werden. Es wurde nun gefunden, daß die Aufgabe mit Katalysatoren gelöst wird, die neben Silber und Aluminiumoxid Kupferoxid enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen vorhandenem Distickstoffmonoxid bei erhöhter Temperatur an silberhaltigen Aluminiumoxid-Trägerkatalysatoren, die neben Silber und Aluminiumoxid Kupferoxid enthalten.

Überraschenderweise setzt die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzungsreaktion an den erfindungsgemäßen Katalysatoren bereits bei einer deutlich niedrigeren Temperatur ein als bei den bekannten Katalysatoren.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht weiterhin darin, daß Distickstoffmonoxid sowohl in Reinstform als auch in Gemischen mit Sauerstoff oder Luft und in Gemischen mit Luft, die größere Mengen an Wasser und/oder größere Mengen an Stickoxiden (Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid) enthalten, selektiv in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff zersetzt werden kann, ohne daß dabei die höheren Stickstoffoxide abgebaut werden. Es gelingt problemlos, Distickstoffmonoxid in Gemischen mit z. B. bis zu 65% Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) und/oder 20% Wasser in seine Elemente zu zersetzen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen im allgemeinen eine BET-Oberfläche von 0,1 bis 350  $\text{m}^2/\text{g}$  auf. Die Verfahren zur Herstellung des Trägers sind an sich Stand der Technik. Vorteilhaft erweist sich die Tränkung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägers mit einer löslichen Kupferverbindung (z. B. Nitrat, Sulfat, Carboxylate u. a.) und anschließender thermischer Zersetzung des Anions zum Oxid. Eine weitere Möglichkeit wäre das Mischen einer Kupferverbindung mit einer Aluminiumverbindung (trocken oder in Suspension, insbesondere Sprühtröcknung), Verdichtung des Materials (z. B. durch Verkneten, gegebenenfalls Zugabe eines geeigneten Verformungshilfsmittels), Formgebung durch Extrudieren, Trocknung und anschließender Calcinierung zur Bildung der Oxide. Die Calciniertemperatur kann zwischen 300 und 1150°C liegen.

Zur Aufbringung des Silbers eignen sich im Prinzip alle Methoden, die in der Literatur zur Herstellung von Silberkatalysatoren vorgeschlagen wurden (z. B. D.I. Hucknall, Selective Oxidations of Hydrocarbons, Academic

Press, London (1974), Seite 6). Vorteilhaft wendet man Methoden an, bei denen das Silber auf einen Träger aufgebracht wird. Beispielsweise kann eine Suspension von frisch gefälltem, gut gewaschenem Silberoxid (DE-AS 12 11 607) oder Silbercarbonat (US-PS 30 43 854) auf einen Träger aufgewälzt und die Silberverbindung anschließend thermisch zu Silber zersetzt werden. Bevorzugt eignet sich die Methode, einen grobporösen Träger mit der Lösung eines Silbersalzes (wie z. B. Silbernitrat (US-PS 3 575 888) oder Silberlactat (DE-AS 12 11 607) oder einer Silberkomplexverbindung (z. B. eines Silberamincarboxylat-Komplexes (DE-OS 21 59 346) zu tränken und anschließend durch Behandlung mit einem Reduktionsmittel oder durch Wärmebehandlung die Silberverbindung zu zersetzen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Katalysatoren enthalten im allgemeinen 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 2 bis 25 Gew.-% Silber bezogen auf das Gewicht des Trägers. Größere Mengen Silber sind aus wirtschaftlichen Gründen uninteressant.

Die Silberpartikelgröße im ungebrauchten Katalysator liegt insbesondere zwischen 0,1 und 200 nm, bevorzugt zwischen 1 und 100 nm, besonders bevorzugt zwischen 2 und 50 nm. Die Bestimmung der Silberpartikelgröße kann z. B. durch XRD (X-ray diffraction) erfolgen.

Als Kupferoxid ist sowohl Cu<sub>2</sub>O als auch CuO oder eine Mischung aus beiden Kupferoxiden einsetzbar.

Kupfer- und Aluminiumoxid können auch ganz oder teilweise in Form der Mischphase CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vorliegen.

Der Kupferoxidegehalt im Katalysator liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 90 Gew.-%, insbesondere bei 2 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtkatalysator.

Der Kupfer- und Aluminiumoxid-haltige Träger kann rein oder mit weiteren Elementen dotiert vorliegen. Die Dotierung von hochoberflächigen Trägern (insbesondere Aluminiumoxid-Träger) führt zur Erhöhung der thermischen Beständigkeit des Trägers (z. B. DE 34 03 328, DE 25 00 548, Appl. Catal 7, 211 – 220 (1983), J. Catal. 127, 595 – 604 (1991)). Zusätzlich sollen die Fremdionen zur katalytischen Aktivität des Katalysators beitragen. Zur Dotierung können die Verbindungen folgender Elemente herangezogen werden: Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Metalle der seltenen Erden, Metalle der 1. Übergangsmetallreihe, Y, Zr, B, Si und Zn. Der Gehalt des aluminiumoxidhaltigen Katalysators an Dotierverbindungen (Promotoren) kann zwischen 0,01 und 50 Gew.-% liegen.

Als Promotoren besonders geeignet sind Verbindungen der Elemente Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Fe, Y und Ce. Besonders bevorzugt ist ZnO.

Die Porosität des Trägers sollte vorteilhaft so beschaffen sein, daß das Porenvolumen zwischen 0,01 und 0,8 ml/g liegt. Vorteilhaft liegen im Träger Meso- und/oder Makroporen vor. Unter Mesoporen werden dabei Poren mit einem Durchmesser von 2 bis 50 nm, unter Makroporen solche mit einem Durchmesser von über 50 nm verstanden.

Neben Silber können noch weitere metallische Aktivkomponenten, insbesondere Au, Pd, Pt, im Katalysator vorhanden sein.

Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren können in Form von Pellets, Waben, Ringen, Splitt, Voll- und Hohlsträngen oder auch in anderen geometrischen Formen ("shaped catalysts", siehe z. B. US 2 408 164, GB 2 193 907, US 4 233 187) vorliegen.

Für bestimmte Anwendungen ist es dabei wichtig, daß Form und Größe so gewählt werden, daß ein möglichst kleiner Druckverlust entsteht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Distickstoffmonoxid oder ein Distickstoffmonoxid enthaltendes Gasgemisch bei erhöhten Temperaturen, bevorzugt von 200°C bis 900°C, über den Trägerkatalysator geleitet und dabei zu Stickstoff und Sauerstoff zersetzt. Dabei kann die GHSV (Gas Hour Space Velocity) zwischen 500 und 50.000 NI Gas/l Kat.·h, vorzugsweise zwischen 1500 und 20.000 NI Gas/l Kat.·h liegen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so durchgeführt werden, daß man reines Distickstoffmonoxid oder Distickstoffmonoxid enthaltende Gasgemische oder Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas in einem Ofen oder Wärmetauscher auf die notwendige Reaktortemperatur vorheizt und dann durch ein mit dem erfindungsgemäßen Katalysator gefülltes Reaktionsrohr leitet. Das Vorheizen des Reaktionsgases kann auch direkt im Reaktionsrohr durch eine vorgeschaltete Inertmaterialschicht erfolgen. Zum Aufheizen des Katalysators und/oder des Inertmaterials kann neben einer externen Wärmequelle auch die Reaktionswärme, die bei der Zersetzung des Distickstoffmonoxids frei wird, herangezogen werden.

Im Gasgemisch, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wird, können neben dem N<sub>2</sub>O insbesondere noch NO und/oder NO<sub>2</sub> vorhanden sein, und zwar insbesondere in einer Menge von 0,01 bis 50 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtgas. Der NO<sub>2</sub>-Gehalt des Gasgemisches beträgt bevorzugt 0,01 bis 50 Vol.-%, insbesondere 0,1 bis 30 Vol.-%. Das Gasgemisch kann neben N<sub>2</sub>O und NO/NO<sub>2</sub> (NO<sub>x</sub>) außerdem noch N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Edelgase enthalten.

Der Druckbereich, in dem das Verfahren im allgemeinen durchgeführt wird, liegt zwischen 0,1 und 20 bar, d. h. es kann bei Unter- und Überdruck gearbeitet werden. Bevorzugt ist die Arbeitsweise bei Drücken von Normaldruck bis 7 bar.

Das Verfahren kann sowohl unter adiabatischen als auch unter isothermen Bedingungen durchgeführt werden.

Insbesondere eignet sich der erfindungsgemäße Katalysator und das erfindungsgemäße Verfahren dazu, um N<sub>2</sub>O in den Abgasen, die bei der Herstellung von Adipinsäure, z. B. durch Oxidation von Cyclohexanol und/oder Cyclohexanon mit Salpetersäure entstehen, zu zersetzen.

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß N<sub>2</sub>O selektiv zersetzt wird, d. h. eine Zersetzung von NO<sub>x</sub> als Wertprodukt findet nicht statt.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysator und Verfahren gelingt es, die katalytische Zersetzung von Distickstoffmonoxid sowohl rein als auch in Gasgemischen bei deutlich tieferen Temperaturen durchzuführen, als es dem Stand der Technik entspricht. Die Erfindung stellt sowohl in wirtschaftlicher Hinsicht als auch in bezug auf

die Performance des Katalysators eine deutliche Verbesserung dar.

### Beispiele

5

#### Typische Gaszusammensetzung

10

N <sub>2</sub> O:	23 Vol.-%
NO <sub>2</sub> :	17 Vol.-%
N <sub>2</sub> :	47 Vol.-%
O <sub>2</sub> :	7,5 Vol.-%
H <sub>2</sub> O:	3 Vol.-%
CO <sub>2</sub> :	2,5 Vol.-%
GHSV:	4000 NI Gas/l Kat. · h

15

Die N<sub>2</sub>O-Umsätze wurden nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Umsatz in \%} = \frac{\text{Konz. N}_2\text{O am Gaseintritt} - \text{Konz. N}_2\text{ am Gasaustritt}}{\text{Konz. N}_2\text{O am Gaseintritt}}$$

20

Die Konz. N<sub>2</sub>O wurde jeweils gaschromatographisch bestimmt.

25

#### Herstellung der Katalysatoren

##### Beispiel 1

270 g AlO(OH) (Pural SB) wurden mit 30 g CuO und 10 g Ameisensäure (gelöst in 220 ml H<sub>2</sub>O) 1 h verknnet, verstrangt, getrocknet und calciniert. 85,5 g hiervon (BET-Oberfläche 101 m<sup>2</sup>/g; Wasseraufnahme 52,7 Gew.-%) wurden mit 45,19 ml wäßriger Lösung, die 23,8 g AgNO<sub>3</sub> enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 700°C calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,4 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von 94 m<sup>2</sup>/g.

35

##### Beispiel 2

83,1 g handelsüblicher Aluminiumoxidträger (BET-Oberfläche 157 m<sup>2</sup>/g; Wasseraufnahme 63,85 Gew.-%) wurde mit 53 ml wäßriger Lösung, die 28,1 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthält, imprägniert und daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 600°C calciniert. Der so erhaltene Träger enthielt 10 Gew.-% CuO. 67,8 g des Kupferoxid-haltigen Aluminiumoxidträgers wurden mit 40,4 ml wäßriger Lösung, die 18,9 g AgNO<sub>3</sub> enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 600°C calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,9 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von 104 m<sup>2</sup>/g.

45

##### Beispiel 3

192,75 g handelsüblicher Aluminiumoxidträger (BET-Oberfläche 157 m<sup>2</sup>/g; Wasseraufnahme 61,3 Gew.-%) wurde mit 122 ml wäßriger Lösung, die 65,05 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 600°C calciniert. 73,58 g des mit Kupferoxid beladenen Aluminiumoxidträgers wurden mit 43 ml wäßriger Lösung, die 29,9 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 600°C calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 9,8 Gew.-% CuO und 9,9 Gew.-% ZnO. 78,7 g des Kupferoxid- und Zinkoxid-haltigen Aluminiumoxidträgers wurden mit 37 ml wäßriger Lösung, die 21,9 g AgNO<sub>3</sub> enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 600°C calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,8 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von 75,8 m<sup>2</sup>/g.

60

##### Beispiel 4

Eine Mischung aus 127,1 g AlO(OH) (Pural SB), 252,0 g thermisch vorbehandeltem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Puralox SCF A230) und 240,0 g CuO wurde unter Zugabe von 20 ml konzentrierter Ameisensäure in 210 ml H<sub>2</sub>O 1 h verknnet, verstrangt, getrocknet und calciniert. Der Träger enthält 39,8 Gew.-% CuO. 59,1 g hiervon wurden mit 29,5 ml wäßriger Lösung, die 16,4 g AgNO<sub>3</sub> enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 700°C calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,6 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von

63 m<sup>2</sup>/g.

## Beispiel 5

Eine Mischung aus 127,1 g AlO(OH) (Pural SB), 252,0 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wie in Beispiel 4 und 240,0 g CuO wurde unter Zugabe von 20 ml konzentrierter Ameisensäure in 210 ml H<sub>2</sub>O 1 h verknnet, verstrangt, getrocknet und calciniert. Der Träger enthält 39,8 Gew.-% CuO.

49,5 g hiervon wurden mit 32 ml wäßriger Lösung, die 78,8 g Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 700°C calciniert.

61,1 g hiervon wurden mit 27 ml wäßriger Lösung, die 17,0 g AgNO<sub>3</sub> enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 700°C calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthält 15,0 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von 65 m<sup>2</sup>/g.

## Vergleichsbeispiel 1

Gemäß DE-OS 40 29 061 wurde ein Katalysator nachgestellt. 150 g handelsüblicher Aluminiumoxid-Träger (BET-Oberfläche 1,7 m<sup>2</sup>/g; Wasseraufnahme 29,2 Gew.-%) wurde mit 100 ml wäßriger Lösung, die 41,7 g AgNO<sub>3</sub> enthält, imprägniert und daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 700°C calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,6 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von 1,12 m<sup>2</sup>/g.

## Vergleichsbeispiel 2

Der gemäß DE-OS 35 43 640 bevorzugte Palladiumkatalysator auf alpha-Aluminiumoxid wurde nachgestellt. 200 g alpha-Aluminiumoxid (BET-Oberfläche 20,2 m<sup>2</sup>/g) wurden mit NaOH imprägniert und bei 120°C getrocknet. Dieser Träger wurde mit 96 ml einer wäßrigen Natriumtetrachloropalladat-II-Lösung, enthaltend 1 g Pd, imprägniert und daraufhin 3 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Der Pd<sup>2+</sup>-haltige Träger wurde zur Reduktion des Pd<sup>2+</sup> mit Hydrazin behandelt. Im Anschluß wurde der Katalysator chlorfrei gewaschen und bei 120°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der so erhaltene Katalysator enthält 0,4 Gew.-% Palladium.

## Vergleichsbeispiel 3

Gemäß DE 41 28 629 wurde ein Katalysator nachgestellt. 225 g AlO(OH) (Pural SB) wurden mit 25 g La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und 12,5 g Ameisensäure 3 h verknnet, verstrangt, getrocknet und calciniert. 64,10 g hiervon (BET-Oberfläche 183 m<sup>2</sup>/g; Wasseraufnahme 76 Gew.-%) wurden mit 50,9 ml wäßriger Lösung, die 17,8 g AgNO<sub>3</sub> enthält, imprägniert und daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und anschließend 4 h bei 700°C calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,5 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von 156 m<sup>2</sup>/g.

## Durchführung der Distickstoffmonoxid-Zersetzung

Als Versuchsaufbau diente ein 80 cm langes Reaktionsrohr aus Stahl der Güte Hasteloy C, unterteilt in Aufheiz- und Reaktionszone. Der Innendurchmesser beträgt 18 mm. Um den Temperaturverlauf im Rohr messen zu können, wurde ein Innenrohr mit 3,17 mm Außendurchmesser eingesetzt, indem ein Thermoelement leicht verschoben werden kann. Zur besseren Wärmeübertragung wurde der Reaktor in der Aufheizzone mit Inertmaterial (Steatit) gefüllt. Getestet wurden jeweils 40 ml Katalysator (Splitt 1,5–2 mm) bei Atmosphärendruck.

## Versuchsergebnisse

Katalysator	Laufzeit (h)	Temperatur (°C)	Umsatz (%)
1	164	520	> 99,9
2	242	490	> 99,9
3	124	500	> 99,9
4	150	500	> 99,9
5	240	495	> 99,9
V1	150	610	97,5
V2	112	640	66,5
V3	280	530	> 99,9

Die Ergebnisse zeigen, daß der erfundungsgemäße Katalysator zu hohen Umsätzen führt, obwohl die Umsetzungstemperatur niedriger liegt als bei den bekannten Katalysatoren. Die Versuche zeigen auch, daß die erfundungsgemäßen Katalysatoren eine gute Standzeit aufweisen.

5

## Patentansprüche

1. Silberhaltiger Aluminiumoxid-Trägerkatalysator für die Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen vorhandenem Distickstoffmonoxid, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkatalysator neben Silber und Aluminiumoxid Kupferoxid enthält.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Kupferoxid-Gehalt von 0,1 bis 90 Gew.-% hat.
3. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er zumindest einen weiteren Promotor enthält.
4. Katalysator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Promotoren aus den Verbindungen folgender Elemente ausgewählt sind: Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Metalle der seltenen Erden, Metalle der 1. Übergangsmetallreihe, Y, Zr, B, Si und Zn.
5. Katalysator nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Promotoren um Verbindungen der Elemente Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Fe, Y, Ce handelt.
6. Katalysator nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß er als zusätzlichen Promotor Zinkoxid enthält.
7. Katalysator nach den Ansprüchen 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Promotoren 0,01 bis 50 Gew.-% beträgt.
8. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Porosität des Katalysators 0,01 bis 0,8 ml/g beträgt.
9. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Katalysator Mesoporen und/oder Makroporen vorliegen.
10. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Kupferoxid und Aluminiumoxid ganz oder teilweise in Form der Mischphase  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  vorliegen.
11. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Silbergehalt im Katalysator 0,1 bis 40 Gew.-% beträgt.
12. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er als Aktivkomponenten weitere Metalle enthält.
13. Katalysator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den metallischen Aktivkomponenten um Au, Pd und/oder Pt handelt.
14. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen vorhandenem Distickstoffmonoxid bei erhöhter Temperatur an silberhaltigen Aluminiumoxid-Trägerkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Trägerkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 13 eingesetzt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung in Gegenwart von 0,01 bis 65 Vol.-% Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) durchgeführt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung bei Temperaturen von 200° bis 900°C durchgeführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt des Gasgemisches zwischen 0,01 und 65 Vol.-% liegt.
18. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch neben  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  noch  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und/oder Edelgase enthält.
19. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung entweder unter adiabatischen oder isothermen Bedingungen durchgeführt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Gasgemisch um Abgas aus der Herstellung von Adipinsäure unter Mitverwendung von Salpetersäure handelt.
21. Verwendung eines Trägerkatalysators nach den Ansprüchen 1 bis 13 zur Zersetzung von Distickstoffmonoxid.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65